

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-267549

(43)Date of publication of application : 14.10.1997

(51)Int.Cl.

B41M 5/00
B32B 5/02
D06P 5/00
D06P 5/00
// B05D 5/04

(21)Application number : 08-099499

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 29.03.1996

(72)Inventor : YUASA TOSHIYA

MIURA KYO

KAMITAKAHARA HIROFUMI

(54) RECORDING MEDIUM, PREPARATION OF RECORDING MEDIUM, RECORDING MEDIUM FOR INK-JET AND INK-JET RECORDED ARTICLE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain excellent high density, high quality of image and water resistance of an image by forming an ink receiving layer contg. at least an alumina hydrate on the surface and inside of a non-woven fabric constituted by accumulating a number of continuous filaments.

SOLUTION: An ink receiving layer 1 can be formed by coating and/or impregnating a coating liq. using alumina hydrate as a pigment on a non-woven fabric and the ink receiving layer 1 is formed not only on the surface of a non-woven fabric 2 being a base material but also to the inside and the boundary of the ink receiving layer 1 wherein the coating liq. is impregnated and the base material 2 wherein the coating liq. is not impregnated is not necessarily clear. As the base material, a structure wherein continuous filaments are accumulated being so-called generally non-woven fabric is used. In the recording medium using an alumina hydrate like this, e.g. as the alumina hydrate has positive electric charge, fixing of a dye with negative electric charge in the ink is good to obtain an image with good color development and there exists no problem on brown discoloration of an image made of

black ink and light resistance and the quality of image of a full color image can be improved.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-267549

(43)公開日 平成9年(1997)10月14日

(51)Int.Cl. ⁶	統別記号	序内登録番号	P I	技術表示箇所
B 41 M 5/00			B 41 M 5/00	B
B 32 B 5/02			B 32 B 5/02	Z
D 06 P 5/00	1 0 4	1 1 1	D 06 P 5/00	1 0 4
/ B 05 D 5/04			B 05 D 5/04	1 1 1 A

審査請求 未請求 請求項の数12 FD (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平8-99499

(22)出願日 平成8年(1996)3月29日

(71)出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 游説 俊哉

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72)発明者 三浦 健

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72)発明者 上高原 弘文

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(74)代理人 弁理士 吉田 豊広 (外1名)

(54)【発明の名称】 記録媒体、記録媒体の製造方法、インクジェット用記録媒体、及びインクジェット記録物

(57)【要約】

【課題】 高速度及び高画質のインクジェット記録が可能で、得られた画像の耐水性が優れた不織布を提供すること。

【解決手段】 多数の連続フィラメントが集積されて構成された不織布の表面及び内部に、少なくともアルミニナ水和物を含有するインク受容層が形成されていることを特徴とする記録媒体、その製造方法、インクジェット記録媒体、及びインクジェット記録物。



特開平9-267549

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 多数の連続フィラメントが集綴されて構成された不織布の表面及び内部に、少なくともアルミナ水和物を含有するインク受容層が形成されていることを特徴とする記録媒体。

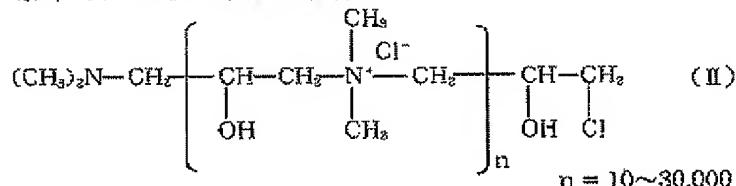
【請求項2】 アルミナ水和物のBET比表面積が6.0～30.0 m²/gである請求項1に記載の記録媒体。

【請求項3】 アルミナ水和物のBET細孔容積が0.2～0.9 ml/gである請求項1に記載の記録媒体。

【請求項4】 アルミナ水和物が、非晶性無定形アルミニナ水和物である請求項1に記載の記録媒体。

【請求項5】 インク受容層が、更に1種又は2種以上の第4級アンモニウム塩化合物を含有する請求項1に記載の記録媒体。

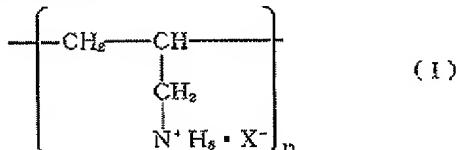
【請求項6】 第4級アンモニウム塩化合物の少なくとも1種が、下記の一般式(I)で表される構造式を構成*



$n = 10 \sim 30,000$

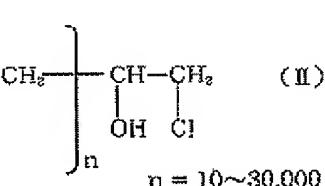
【請求項7】 第4級アンモニウム塩化合物の少なくとも1種が、下記の一般式(II)で表される構造式を構成

* 単位とするポリアリルアミン誘導体である請求項1に記載の記録媒体。



(上式中x⁻は、Br⁻、Cr²⁺、I⁻、HSO₄⁻、CH₃OSO₃⁻又はC₂H₅OSO₃⁻を表わし、nは5～10,000の数を表す。)

【請求項8】 第4級アンモニウム塩化合物の少なくとも1種が、下記の一般式(II)で表される構造式を構成



の製造方法、インクジェット記録媒体、及びインクジェット記録物に関する。これらの記録媒体及び記録物は、ポスター、ステッカー、ラベル、ディスプレイ及び切文字等に好適に用いられる。

【0002】

【従来の技術】インクジェット記録方式は、恒々の作動原理によりインクの微小液滴を飛翔させて紙等の記録媒体に付着させ、画像や文字等の記録を行なうものであり、高速、低騒音、多色化が容易、記録パターンの融通性が高い、及び現像一走査が不要である等の特徴があり、文字を含め各種図形及びカラー画像等の記録方式や、その他恒々の用途において急速に普及している。これに呼応して記録媒体に対しても紙を中心にしてインクの高速吸収性、高吸収容量、高濃度印字及び画質の向上の他に、印字物の耐水性が要求されるようになった。

【0003】ところで、近年になって不織布がその高性やソフト感、耐引裂性、耐破裂性、引張強度及び潤滑強度等の紙にない優れた特徴を有していることから、ポスター、ディスプレイ、包装材及び袋物等の素材として盛んに使用されている。特に、不織布は水に濡れても乾けば元の状態に戻り、紙にみられるような紙面のうねり（コックリング）が起きず、手触りが変化しないという特徴を有している。この理由は、通常の紙が水中で咀嚼によりフィブリル化するバルブのみから作られているのに対して、不織布の製造にはバルブ以外に化学纖維や合成纖維が使われ、これらの連続フィラメントをシート状に累積した構造を有しているためである。

【請求項9】 不織布の表面及び内部に、少なくとも有効成分濃度でアルミナ水和物3～11重畳%、一般式(I)で表される構造式を構成単位とするポリアリルアミン誘導体1～8重畳%及び塩化ベンゼトニウム1～7重畳%を含有する水分散液からなる塗工液を、塗工及び又は含浸させてインク受容層を形成することを特徴とする記録媒体の製造方法。

【請求項10】 不織布の表面及び内部に、少なくとも有効成分濃度でアルミナ水和物0.5～11.0重畳%、一般式(II)で表される構造式の4級アンモニウム塩型水溶性樹脂1～6重畳%及び塩化ベンゼトニウム0.5～5.0重畳%を含有する水分散液からなる塗工液を塗工及び又は含浸させてインク受容層を形成することを特徴とする記録媒体の製造方法。

【請求項11】 請求項1乃至8のいずれか1項に記載の記録媒体からなるインクジェット記録媒体。

【請求項12】 請求項1に記載のインクジェット記録媒体の少なくとも片面に、インクジェット方式により画像が形成されたインクジェット記録物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、インクを液滴として飛翔させることにより記録を行なうインクジェット記録方式に好適に用いられる記録媒体にし、更に詳しくは、特定のインク受容層を有する記録媒体、該記録媒体

39

40

50

50

(3) 特開平9-267549

4

翰指パインダーで結合したものである。

【0010】図2及び図3は、本発明の記録媒体の他の形態の模式断面図であり、例えば、インクジェット方式による画像形成をその両面で行うことができる。図2は、図1で述べたインク受容層を両面に設けたものである。即ち、基材2の両面にそれぞれインク受容層1aとインク受容層1bを設けている。図3は、基材の全域に塗工液を含浸させることによりインク受容層1cを形成したものである。

【0011】次に基材である不織布に塗工及び／又は含浸させてインク受容層を形成するための塗工液の成分について説明する。本発明の記録媒体のインク受容層を形成するために用いられる塗工液の成分であるアルミニナ水和物としては、X線学的に非晶質の、所謂無定形アルミニナ水和物より得られるものが好ましい。なかでも本発明に好適に用いられる無定形アルミニナ水和物は、初期的には粒子径は2.0～3.0Åで、その化学組成は $A_1:O_x \cdot 3H_2O$ である。

【0012】この無定形アルミニナ水和物は、化学的に不安定で、酸又はアルカリに容易に溶解する $C\alpha$ 無定形ゲルを発生し、中性又は弱アルカリ水溶液中及び／又は加熱により $C\beta$ ゲルへと変化する。このような性質を持つ無定形アルミニナ水和物は、ペーマイトゲルと呼ばれ、その組成は $A_1:O_x \cdot 1.0 \sim 2.0 H_2O$ と考えられており、結晶性ペーマイトとは明らかに異なる。このような性質を持つ無定形アルミニナ水和物は、X線回折図では結晶性ペーマイトより半価幅が大きく、非ペーマイトと呼ばれている。又、このような非ペーマイトは結晶性の低い化合物であり、Rocekらの文献 (Collect.Czech.Chem.Commun., 56巻, 1253～1262, 1991年)によれば、組成は $A_1:O_x \cdot x H_2O$ ($1.0 < x < 2.0$) であると考えられる。

【0013】このような性質を持つ無定形アルミニナ水和物、即ち、ここでいう擬ペーマイトが高いインク受容性を有する理由は、その細孔半径と細孔径分布がインクの受容に非常に適した範囲にあるという事実にあると考えられる。擬ペーマイトの細孔径分布は2つ以上の極大を有する。比較的大きい細孔でインク中の溶媒成分を吸収し、比較的小さい細孔でインク中の染料を吸着する。擬ペーマイトの細孔径分布の極大の一つは細孔半径100Å以下が好ましく、より好ましくは10～60Åである。他の極大は細孔半径100～200Åの範囲が好ましい。

【0014】このようなアルミニナ水和物を用いた記録媒体は、例えば、1つにはアルミニナ水和物が正電荷を持っているため、インク中の負電荷をもつ染料の定着が良く、発色の良い画像が得られること、2つ目には、従来、シリカ化合物を用いたために発生していた黒色インク画像の茶変や耐光性等の問題点がないこと、3つ目には、画質、特にフルカラー画像における画質の向上の点

3

【0004】一般的に、ポスター、ディスプレイ、包装材及び袋物等の素材に使用されている不織布は、パルプに陳水性の合成樹脂を混ぜることにより、パルプの欠点である湿润強度や寸法安定性を改良するだけでなく、高高性やソフトさを持たせることにより、紙にはない特徴を出している。このために不織布をインクジェット用記録媒体として用いても、インクジェットの水性インクの吸収力が低いために、高密度の印字ができず、低画質の画像しか得ることができない。又、得られる画像の耐水性も悪く、印字物に水が付着すると画像が溶んで劣化してしまうという欠点を有していた。

【0005】又、従来から不織布に画像形成するときに用なわれてきたような印刷を施す方法では、卓面毎に版下を作製しなければならないため、製造コストが高くなる。従って同一図案のものを多数制作しないと単価が安くならず、少部数や少ロットの印字物を得たい場合には対応が困難である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明は、上記の諸課題に鑑み、高濃度及び高画質のインクジェット記録が可能で、得られた画像の耐水性が優れた不織布を提供することを目的としている。これにより、従来の印刷では困難であった、低コストで少部数や少ロットの不織布の印字物を得ることができる。

【0007】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、多数の連続フィラメントが集積されて構成された不織布の表面及び内部に、少なくともアルミニナ水和物を含有するインク受容層が形成されていることを特徴とする記録媒体、その製造方法、インクジェット記録媒体、及びインクジェット記録物である。

【0008】

【発明の実施の形態】次に発明の実施の形態を挙げて本発明を更に詳細に説明する。図1に本発明の記録媒体の一例の模式断面図を示す。図1において、1はインク受容層、2は基材である不織布である。インク受容層1は、例えば、インクジェット方式により画像を形成するために、水性インクを吸収するためのものである。このインク受容層1は、アルミニナ水和物を顕料とした塗工液を不織布に塗工及び／又は含浸して形成することができる。従って、インク受容層1は基材である不織布2の表面だけでなく内部にまで形成され、塗工液が含浸されたインク受容層1と塗工液が含浸されない基材2との境界は必ずしも明確ではない。

【0009】基材2としては、一般に不織布と呼ばれる連続フィラメントが集積された構造体が用いられ、製造方法の違いによって湿式不織布及び乾式不織布がある。湿式不織布は纖維を水中に分散させ、網等で抄き上げ、乾燥する、所謂抄紙法等によって製造される。乾式不織布は紡績用機械等で形成した纖維を撚糸工程を経て

(4)

特開平9-267549

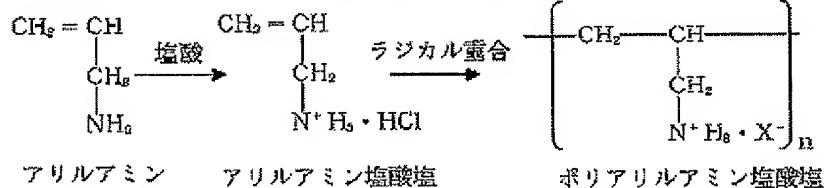
5

で従来の記録媒体に比べて好ましい等の長所がある。

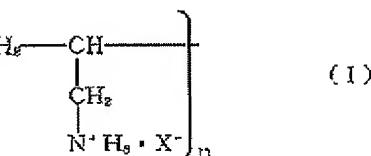
【0015】これに対し一般の複写機等で用いられている、所謂ブレーンペーパーを従来のインクジェット用コート紙には、無機充填料としてクレー、タルク、炭酸カルシウム、或いはカオリン等が含まれており、これらはアルミナ水和物、特に菱べーマイトのようなインク受容に適した細孔半径及び細孔径分布をもたないためにインク受容性が低い。又、これらの充填料は正電荷をもたないか、或いは負電荷をもっていることから、インク中の負電荷をもつ染料の走者が悪く、発色の悪い画像しか得られない。

【0016】かかるアルミナ水和物のBET比表面積は6.0~30.0m²/gの範囲が好ましい。BET比表面積が上記範囲よりも大きい場合には細孔径分布が大きい方に片寄ってインク中の染料を十分に吸着・固定することができなくなり、上記範囲よりも小さい場合にはインク受容層を形成するための塗工液中の顔料を分散良く塗工できなくなって、細孔径分布の制御が難しくなる傾向にある。アルミナ水和物のBET細孔容積は、0.2~0.9m³/gの範囲のものが好ましい。上記範囲より小さい場合はインクの吸収性がやや劣化し、上記範囲より大きい場合は粉塵が発生する傾向がある。

【0017】又、本発明で用いられるアルミナ水和物として、金属酸化物、例えば、二酸化チタン等を含有したもの用いてもよい。二酸化チタンを含有させた場合は従来困難であった分散性とインク中の顔料の吸着性の両*

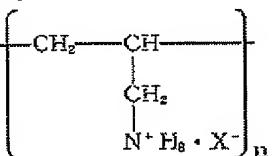


アリルアミン アリルアミン塩酸塩



(上式中x⁻は、Br⁻、Cr⁷⁻、I⁻、HSO₄⁻、CH₃OSO₄⁻又はC₂H₅OSO₄⁻を表わし、nは5~10,000の数を表す。)

【0019】本発明で用いられるポリアリルアミン誘導体は、例えば、下記の工程を経て塩酸塩の形で得られる場合の他に、中和された形で得られるものやモノアリルアミンとジアリルアミンとの共重合体等がある。

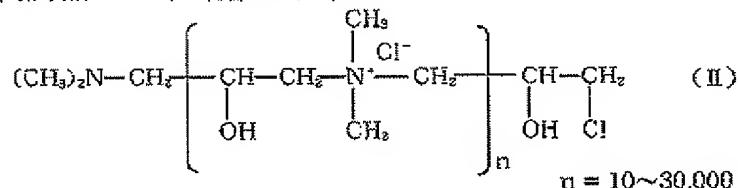


ポリアリルアミン塩酸塩

*下記一般式(II)で表わされる第4級アンモニウム塩型水溶性樹脂を用いることができる。一般式(II)で表わされる第4級アンモニウム塩型水溶性樹脂としては、ナカセ化成工業(株)よりワイスティックスの商品名で販売されている。

具体的には日東紡績(株)から、PAA-15、PAA-15B、PAA-10C、PAA-HCI-3L、PAA-HCI-10L、PAA-HCI-3S、PAA-HCI-10S及びPAA-11D0-HCI等の商品名で販売されている。

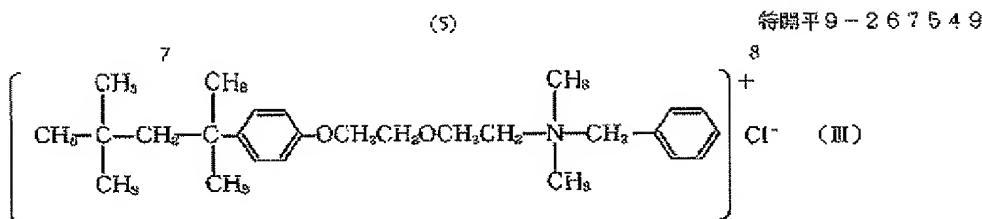
【0020】更に、第4級アンモニウム化合物として、*



n = 10~30,000

【0021】更に、本発明の記録媒体のインク受容層を形成するための塗工液には、耐水化剤として作用する第4級アンモニウム化合物として塩化ベンゼトニウムを含

有させることができる。塩化ベンゼトニウムは、下記式(III)で表される化合物である。



市販品として、Hyamine 1622（三共化成工業（株）製）、Rheonetol（Parke Davis Co. 製）等が挙げられる。

【0022】本発明の記録媒体のインク受容層を形成するための塗工液に塩化ベンゼトニウムを含有させる主な理由は、1つは塩化ベンゼトニウムの分子内に4級アンモニウム基を有しているために、記録媒体にインクで記録した際にインク中の塗料の溶みを抑える効果を補強することにあり、2つ目にはその界面活性効果を利用することにある。即ち、塩化ベンゼトニウムがインク受容層を形成するための塗工液の表面エネルギーを低下させ、基材である不織布の表面に対する塗工液の均一付着を容易にし、塗工液中のアルミナ水和物を不織布表面の間に沈み込ませることができることからである。

【0023】これら例示した第4級アンモニウム化合物としては、1種のみを用いても2種以上を用いてもよいが、少なくとも1種は塩化ベンゼトニウムを用いることが好ましく、更には、塩化ベンゼトニウムと一般式(I)で表されるポリアリルアミン誘導体を併用するか、塩化ベンゼトニウムと一般式(II)で表される第4級アンモニウム塩型水溶性樹脂を併用することが好ましい。

【0024】これらの場合の第4級アンモニウム化合物の配合比は、塩化ベンゼトニウムと一般式(I)で表されるポリアリルアミン誘導体を併用した場合には、インク受容層を形成するための塗工液における塩化ベンゼトニウムの含有量は特に限定されないが、好ましくは、該塗工液全量中の1～7重量%である。塩化ベンゼトニウムの含有量が1重量%より低いと耐水効果が十分に現れず、7重量%を越えると耐水性が劣化したり、塗工液の粘度が上昇するおそれがある。又、塩化ベンゼトニウムと一般式(II)で表される第4級アンモニウム塩型水溶性樹脂を併用した場合には、インク受容層を形成するための塗工液における塩化ベンゼトニウムの含有量は特に限定されないが、好ましくは、該塗工液全量中の0.5～5重量%である。塩化ベンゼトニウムの含有量が0.5重量%より低いと耐水効果が十分に現れず、5重量%を越えると耐水性が劣化するおそれがある。

【0025】又、第4級アンモニウム化合物として一般式(I)で表されるポリアリルアミン誘導体を使用した場合は、インク受容層を形成するための塗工液におけるポリアリルアミン誘導体の含有量は特に限定されないが、好ましくは、該塗工液全量中の1～8重量%である。ポリアリルアミン誘導体の含有量が1重量%より低いと耐水効果が十分に現れず、8重量%を越えると耐水

性が劣化したり、塗工液の粘度が上昇するおそれがある。

【0026】又、第4級アンモニウム化合物として一般式(II)で表される第4級アンモニウム塩型水溶性樹脂を使用した場合には、インク受容層を形成するための塗工液における第4級アンモニウム塩型水溶性樹脂の含有量は特に限定されないが、好ましくは、該塗工液全量中の1～6重量%である。第4級アンモニウム塩型水溶性樹脂の含有量が1重量%より低いと耐水効果が十分現れず、6重量%を越えると耐水性が劣化したり、塗工液の粘度が上昇するおそれがある。

【0027】更に、前記アルミナ水和物との配合比は、特に限定されないが、好ましくは以下の通りである。即ち、第4級アンモニウム化合物としてポリアリルアミン誘導体を用いた場合には、該塗工液全量中の3～11重量%が好ましく、第4級アンモニウム化合物として第4級アンモニウム塩型水溶性樹脂を用いた場合には、該塗工液全量中の0.5～11.0重量%が好ましい。

【0028】アルミナ水和物が上記範囲より少ない場合は、塗工した記録媒体のインク吸収が不十分で、発色が十分でなく、上記範囲より多いと、塗工液の粘度が上昇して、微小凹を塗工する場合に基材である不織布上に均一に塗工できなくなる傾向がある。

【0029】これらの第4級アンモニウム化合物がもたらす記録媒体における画像耐水性は、以下に述べる作用により発現するものと推定される。即ち、水を記録面に滴下した場合、水滴は徐々に記録媒体内部に浸透するか又は表面を拡散していく。このときの水分の移動速度は、該記録媒体上の塗工液の種類、基材の種類及び平滑性等によって決まるが、滴下直後は概ね 1 mm/s e c ~ 30 mm/s e c と比較的速いが、やがて 1 mm/s e c 以下のゆっくりとした速度となり、移動時間も実質的に水分の乾燥が始まるまでの比較的長時間を要する。この水分の移動時間が長くなればなるほど、記録媒体中又はインク受容層中のインク染料は滴下水の浸透圧により溶出し、滲みとなって現われる。

【0030】本発明の記録媒体のインク受容層を形成するための塗工液に、第4級アンモニウム化合物を加えた場合、特に前記の組み合わせで該塗工液中に添加することにより、滴下水による耐水性が向上した理由は、化合物のアルキル基部分が記録媒体又は顔料に吸着する力と、アンモニア部分が強くインクの染料分子とケーロン力によって結び付く力が、滴下水の浸透圧に勝り、染料の滲みが生じなくなったためである。又、滴下水の移動

(6)

特開平9-267549

9

速度を速める効果も現れるため、この効果も耐水性の向上に寄与していると推測される。又、後述するバインダー等の物性も耐水性能に影響することは言うまでもない。本発明の記録媒体には、アルミナ水和物が不織布の表面に容易に沈み込むために、不織布の自然な風合いそのまま保持され、通常の使用では該記録媒体表面の粉塵等の問題は生じない。

【0031】しかしながら、アルミナ水和物以外に顔料を混合する場合や、表面の平滑性や滑らかな記録性が更に要求される場合等では、インク受容層を形成するための塗工液にバインダーを加えてもよい。好きなバインダーとしては、例えば、ポリビニルアルコール、蜜性ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、酢酸ビニル、酸化鉄粉、エーテル化糊粉、カルボキシメチセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース誘導体、カゼイン、ゼラチン、大豆蛋白、無水マレイン酸樹脂、ステレン-ブタジエン共重合体、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体等の共役ジエン系共重合体ラテックス、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルの重合体、又は共重合体等のアクリル系重合体ラテックス、エチレン酢酸ビニル共重合体等のビニル系重合体ラテックス、或はこれらの各種重合体のカルボキシル基等の官能基含有单量体による官能基変性重合体ラテックス、メラミン樹脂、尿素樹脂等の、熱硬化成樹脂等の水性バインダー、ポリメチルメタクリレート、ポリウレタン樹脂、不飽和ポリエスチル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニルコポリマー、ポリビニルブチラール、アルキド樹脂等の合成樹脂系バインダーが挙げられる。

【0032】これらは1種でもよいし2種以上混合して使用してもよい。これらのうち、本発明においては、水溶性高分子バインダーが好ましく用いられる。

【0033】又、基材である不織布のインクシット適性、例えば、発色性、緩衝度、耐水性等に応じて他の白色顔料を併用しても構わない。これらの白色顔料としてはシリカ、ゼオライト、炭酸カルシウム、ケイソウ土、カオリンクレー、焼成クレー、タルク、水酸化アルミニウム、コロイダルアルミナ、アルミナ、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、炭酸亜鉛、珪酸マグネシウム、炭酸マグネシウム、有機顔料（プラスチックビゲント）等、一般に紙塗工に使用されている顔料が挙げられる。又、これら顔料をインク受容層を形成するための塗工液に添加するには水中に均一に分散させる必要があるが、そのためには、例えば、ポリアクリル酸ソーダ、磷酸塩、界面活性剤等のような通常の分散剤を添加するのが好適である。

【0034】本発明の記録媒体のインク受容層を形成するための塗工液には、界面活性剤を添加することもできる。例えば、カルボン酸塩、スルホン酸塩、硫酸エステル塩、リン酸エステル塩等の陰イオン界面活性剤、脂肪族アミン塩、脂肪族4級アンモニウム塩、芳香族4級ア

10

ンモニウム塩、複素環4級アンモニウム塩等の陽イオン界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー等のエーテル型、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル等のエーテルエステル型、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル型ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、ポリオキシエチレンアルキルアミン等の含蜜素型といったメオニン界面活性剤、ベタイン、アミノカルボン酸塩、イミダゾリン誘導体等の两性界面活性剤が挙げられる。

【0035】本発明の記録媒体のインク受容層を形成するための塗工液には、その他の添加剤として、顔料分散剤、増粘剤、流動性改良剤、消泡剤、抑泡剤、膨脹剤、発泡剤、褪色剤、着色顔料、着色度剤、螢光增白剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防腐剤、防バイオ剤、モノマー、ポリマー、インクセット剤、キレート化剤等を適宜配合することができる。

【0036】本発明の記録媒体のインク受容層を形成するための塗工液は、前記の構成成分を適量の方法で均一に水中に分散、溶解して成る。分散方法としては、ボールミル、アトライター、サンドミル、ホモミキサー、マイクロフルイダイザー（マイクロフルイデックス社製）、ナノマイサー（ナノマイサー社製）等の分散機を用いるのが好ましい。該塗工液の粘度は、塗工方式、塗工装置、塗工量、支持体により変えることが可能であるが、一般的には2000cps以下が好ましい。2000cpsより高いと該塗工液が基材である不織布に巻きしつにくくなる。

【0037】次に本発明のインクジェット記録媒体の製造方法について説明する。本発明のインクジェット用記録媒体の製造方法としては、基材である不織布に前記の塗工液を塗工装置やサイズプレス装置等を用いて、少なくとも一層以上のインク受容層を塗工及び／又は含浸する。塗工方法としては、オンマシンコーティング、オフマシンコーティングのどちらでもよく、従来公知のロールコーティング、エーエーナイフコーティング、ダイコーティング、フレードコーティング、ゲートロールコーティング、バーコーティング、ロッドコーティング、ロールコーティング、グラビアコーティング、カーテンコーティング等が使用できる。塗工後は熱風を吹き付けることにより塗工液を乾燥させる。熱風は使用する基材である不織布の種類、塗工液の組成等により、温度、風量が変わらざるを得ない。一般的に、70°Cより低いと乾燥に時間がかかり、160°Cより高いと基材である不織布又は塗工液に変性がおこる可能性がある。

【0038】更に塗工後、マシンカレンダー、スーパー・カレンダー、ソフトカレンダー等のカレンダー処理を行って仕上げてもよい。本発明において、塗工液を片面

(7) 特開平9-267549

11

に塗工する場合、基材のインク受容層の塗工面とは反対の面にバックコート層を設けてもよい。バックコート層の配合は、インク受容層の配合と同一であっても又別の配合であってもよく、その塗工法、塗工方法等同等制限されるものではない。これらの記録媒体には必要に応じて接着層、吸着層、剥離層、発泡層等を設けててもよい。

【0039】本発明の記録媒体に記録剤として用いられるインクとは、下記の着色剤、液媒体、その他の添加剤からなる記録剤である。着色剤としては、直接染料、酸性染料、堿基性染料、反応性染料、或いは食用色素等の水溶性染料が挙げられる。液媒体としては、水、及び水溶性の各種有機溶剤を用いることができる。

【0040】本発明の記録媒体は、特にインクジェット用記録媒体として好適であるが、インクジェット記録法による使用に留まらず、記録時に液状であるインクを使用するどのような記録方法にも使用することができる。そのような記録方式としては、例えば、熱感融性物質、染顔料等を主成分とする熱感融性インクを樹脂フィルム、高密度紙、合成紙等の薄い基材上に塗布した媒体を、その裏面より加熱し、インクを溶媒させて転写する熱転写記録方式、熱感融性インクを加熱感融して微小液滴化し、飛散させて記録する固体インクジェット記録方式、油溶性染顔料を溶媒に溶解したインクを用いたインクジェット記録方式、光重合型モノマー及び着色又は有色の染顔料を内包したマイクロカプセルを用いた感光感压型ドナーシートを用いる記録方式等が挙げられる。これらの記録方式の共通点は、記録時にインクが液状である点にある。

【0041】液状インクは、硬化、固化、又は定着までに記録媒体のインク受容層の深さ方向又は水平方向に対して浸透又は拡散する。これら各種記録方式用の記録媒体は、それぞれの方式に応じた吸収性を必要とするもので、本発明の記録媒体をこれらの記録媒体として使用しても何等問題はない。更に、複写機、プリンター等に広く使用されている電子写真記録方式のトナーを加熱定着するための記録媒体として、本発明のインクジェット用記録媒体を利用しても何等構わない。

【0042】

【実施例】次に実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、アルミナ水和物のBET比表面積、該アルミナ水和物及びインク受容層中のアルミナ水和物の細孔径分布、細孔容積、等温窒素吸脱着曲線等は窒素吸着脱離方法によって同時に求めることができ、ここでは、アルミナ水和物、又はP.E.Tフィルム上に受容層を形成した記録媒体を十分加熱・脱気してからカンタクローム社製、オートソーブ¹を用いて測定した。BET比表面積の計算はBrunauerらの文献に記載の方法を用いた(J.A. Am. Chem. Soc., 60巻、309、1938年)。又、細孔径、細孔容積の計算はBarrettらの文献に記載の方法を用いた(J.A.

12

m.Chem.Soc., 73巻、373、1951年)。

【0043】基材A

バルブとアクリル系樹脂が集成されてなり、坪量7.8 g/m²の不織布。

基材B

バルブとポリエスチル系樹脂が集成されてなり、坪量5.0 g/m²の不織布。

【0044】塗工液の作成

塗工液A

10 アルミナ水和物(特開平7-89221号実施例A記載品; BET比表面積7.6 m²/g; BET細孔容積0.57 m¹/g)60 gをイオン交換水24.0 gに投入し、スターラーで30分間搅拌した後、ホモミキサーで毎分8000回転で30分間分散しアルミナスラリーを得た。このスラリーを90 g計り取り、ポリアリルアミン試験体(日東紡績(株)製PAA-10C; 有効成分濃度1.0%)1.20 g、塩化ベンゼトニウム(三共化成工業(株)製ハイアミン1622; 有効成分濃度1.0%)1.2 g、イオン交換水7.8 gを加えて、スリーワンモーターで30分間搅拌した。作成した塗工液の粘度は6.70 cps(B型回転粘度計HM-3; 30 rpm; 25°C)であった。

【0045】塗工液B

塗工液Aにおいて作成したアルミナスラリー90 gを計り取り、ポリアリルアミン試験体(日東紡績(株)製PAA-15B; 有効成分濃度1.5%)8.0 g、塩化ベンゼトニウム(三共化成工業(株)製ハイアミン1622; 有効成分濃度1.00%)9 g、イオン交換水1.21 gを加えて、スリーワンモーターで30分間搅拌した。

30 作成した塗工液の粘度は14.50 cps(B型回転粘度計HM-3; 30 rpm; 25°C)であった。

【0046】塗工液C

塗工液Aにおいて作成したアルミナスラリー4.5 gを計り取り、4級アンモニウム塩型水溶性樹脂(ナガセ化成工業(株)製ワイステックスH-90; 有効成分濃度1.00%)2.0 g、塩化ベンゼトニウム(三共化成工業(株)製ハイアミン1622; 有効成分濃度1.00%)6 g、シリコン系消泡剤(ダウコーニング社製FSアンチフォーム91; 有効成分濃度1.6%)1.5 g、イオン交換水2.29 gを加えて、スリーワンモーターで30分間搅拌した。作成した塗工液の粘度は3.30 cps(B型回転粘度計HM-2; 30 rpm; 25°C)であった。

【0047】塗工液D

アルミナ水和物(BET比表面積6.8, 5 m²/g; BET細孔容積0.75 m¹/g)60 gをイオン交換水24.0 gに投入し、スターラーで30分間搅拌した後、ホモミキサーで毎分8000回転で30分間分散しアルミナスラリーを得た。このスラリーを90 g計り取り、塗工液Aと同様にして塗工液を作成した。作成した塗工

(8) 特開平9-267549

13

液の粘度は790 c p s (B型回転粘度計HM-2; 30 r.p.m.; 25°C) であった。

【0048】塗工液E

アルミナ水和物 (BET比表面積28.4 m²/g; BET細孔容積0.24 ml/g) 60 gをイオン交換水240 gに投入し、スターラーで30分間攪拌した後、ホモミキサーで毎分8000回転で30分間分散しアルミナスラリーを得た。このスラリーを90 g計り取り、塗工液Aと同様にして塗工液を作成した。作成した塗工液の粘度は370 c p s (B型回転粘度計HM-2; 30 r.p.m.; 25°C) であった。

【0049】塗工液F

アルミナ水和物 (BET比表面積18.4 m²/g; BET細孔容積0.87 ml/g) 60 gをイオン交換水240 gに投入し、スターラーで30分間攪拌した後、ホモミキサーで毎分8000回転で30分間分散しアルミナスラリーを得た。このスラリーを90 g計り取り、塗工液Aと同様にして塗工液を作成した。作成した塗工液の粘度は1100 c p s (B型回転粘度計HM-2; 30 r.p.m.; 25°C) であった。

【0050】比較例用塗工液G

アルミナ水和物にBET比表面積32.8 m²/g BET細孔容積0.24 ml/gのものを用いて塗工液Aと同様にして塗工液を作成した。作成した塗工液の粘度は1780 c p s (B型回転粘度計 HM-3 30 r.p.m.; 25°C) であった。

【0051】比較例用塗工液H

アルミナ水和物にBET比表面積12.3 m²/g; BET細孔容積0.18 ml/gのものを用いて塗工液Aと同様にして塗工液を作成した。作成した塗工液の粘度は1420 c p s (B型回転粘度計HM-3; 30 r.p.m.; 25°C) であった。

【0052】比較例用塗工液J

アルミナ水和物にBET比表面積16.9 m²/g; BET細孔容積0.95 ml/gのものを用いて塗工液Aと同様にして塗工液を作成した。作成した塗工液の粘度は1700 c p s (B型回転粘度計HM-3; 30 r.p.m.; 25°C) であった。

【0053】比較例用塗工液K

アルミナ水和物に換えて非晶質シリカ (BET比表面積5.5 m²/g; BET細孔容積0.08 ml/g) を用いて塗工液Aと同様にして塗工液を作成した。作成した塗工液の粘度は1300 c p s (B型回転粘度計HM-3; 30 r.p.m.; 25°C) であった。

【0054】比較例用塗工液L

塗工液Aにおいてポリアリルアミン誘導体を加えずに塗

14

工液Aと同様にして塗工液を作成した。作成した塗工液の粘度は160 c p s (B型回転粘度計HM-3; 30 r.p.m.; 25°C) であった。

【0055】比較例用塗工液M

塗工液Aにおいて塗化ベンゼトニウムを加えずに塗工液Aと同様にして塗工液を作成した。作成した塗工液の粘度は1200 c p s (B型回転粘度計HM-3; 30 r.p.m.; 25°C) であった。

【0056】記録媒体の製造方法

16 上記支持体の片面に上記の塗工液を表1及び表2の組み合わせて塗工し本発明及び比較例の記録媒体を製造した。実施例13、14は両面に塗布した。

塗工方式：ロールコーテー

塗布量：表1の通り

乾燥温度：130°C熱風

乾燥時間：3分

製造した記録媒体を以下の通り評価した。評価結果を表1及び表2に示す。

【0057】記録評価

20 評価用記録は、インクジェットプリンター（キヤノン（株）製、BJカラープリンターBJC-600S）を用いて行なった。

印像速度

イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックのベタ印字部分の光学濃度をマクベス反射濃度計RD-125Lで測定した。

印字品位

ヘッドの走査方向と平行に幅1ドットの直線を印字し、2.5 cm離れた距離からの目視による評価を行なった。

30 鮮明な直線として視覚できるものをAとし、より不鮮明になるに従って、B、Cとした。

【0058】耐水性

浸漬耐水：ベタ印字部分を3秒間水道水中に浸漬した後引き上げ、自然乾燥させた。乾燥後にインク漏れが発生したかどうかを目視で確認した。インク漏れがまったく見られないものをAとし、漏れるに従って、B、Cとした。

滴下耐水：2 cm四方の枠内に2 mm間隔で9本の線を基盤目状にプリンターで印字し、中心部に水道水をスピードで1滴滴下した。自然乾燥させた後、基盤目状のラインにゆがみ、滲みが発生したかどうかを目視で確認した。ゆがみ、滲みがまったく見られないものをAとし、漏れるに従って、B、Cとした。

【0059】

【表1】

(9)

特開平9-267549

15

16

	支持体	塗工液	塗工量 (g/m ²)	ベタ部光学密度				印字 品位	浸漬 耐水	滴下 耐水	
				Y	M	C	BK				
実施例1	A	A	19	1.07	1.23	1.20	1.17	A	A	A	
実施例2	A	B	21	1.10	1.26	1.22	1.21	A	A	A	
実施例3	A	C	23	1.25	1.38	1.32	1.35	A	A	A	
実施例4	A	D	18	1.09	1.21	1.18	1.19	A	A	A	
実施例5	A	E	20	1.05	1.17	1.18	1.15	A	A	A	
実施例6	A	F	24	1.04	1.18	1.20	1.12	A	A	A	
実施例7	B	A	20	1.06	1.26	1.23	1.19	A	A	A	
実施例8	B	B	18	1.14	1.23	1.25	1.27	A	A	A	
実施例9	B	C	25	1.29	1.41	1.38	1.40	A	A	A	
実施例10	B	D	20	1.10	1.25	1.21	1.23	A	A	A	
実施例11	B	E	27	1.07	1.17	1.20	1.14	A	A	A	
実施例12	B	F	24	1.09	1.20	1.20	1.18	A	A	A	
実施例13	A	A	表面	19	1.08	1.25	1.19	1.17	A	A	A
			裏面	20	1.07	1.28	1.20	1.21	A	A	A
実施例14	A	B	表面	22	1.12	1.24	1.22	1.20	A	A	A
			裏面	21	1.09	1.28	1.25	1.22	A	A	A

[0060]

[表2]

(10)

特開平9-267549

17

18

	支持体	塗工液	塗工量 (g./m ²)	ベク部光学濃度				印字 品位	浸漬 耐水	滴下 耐水
				Y	M	C	BK			
比較例1	A	G	25	0.95	1.09	1.12	1.07	C	B	C
比較例2	A	H	18	0.87	1.10	1.04	1.05	C	B	C
比較例3	A	I	20	0.91	1.15	1.09	1.08	C	B	C
比較例4	A	J	23	0.85	1.08	1.07	1.01	B	C	C
比較例5	A	K	19	1.20	1.35	1.32	1.34	C	B	C
比較例6	A	L	21	1.27	1.36	1.28	1.37	B	C	C
比較例7	A	M	24	1.21	1.30	1.29	1.28	B	C	C
比較例8	B	G	18	0.90	1.14	1.06	1.05	C	B	C
比較例9	B	H	24	0.88	1.12	1.09	1.12	C	C	C
比較例10	B	I	20	0.97	1.18	1.22	1.13	C	B	C
比較例11	B	J	27	0.96	1.16	1.09	1.10	B	C	C
比較例12	B	K	20	1.61	1.65	1.29	1.81	C	B	C
比較例13	B	L	19	1.28	1.38	1.37	1.30	A	C	C
比較例14	B	M	26	1.25	1.32	1.31	1.29	B	C	C

【0061】以上の結果から、アルミナ水和物及び特定の第4級アンソニウム化合物を含有した塗工液を不織布に塗工及び／又は含浸した記録媒体が、特にインクジェットの記録特性、耐水性に優れていることがわかる。

【0062】

【発明の効果】本発明の記録媒体によって以下の如き効果がもたらされた。

(1) インクジェット記録に好適な高発色かつ高耐水性の画像形成が可能な不織布が得られた。

(2) インクジェットインクの吸収性が高いアルミナ水和物を不織布の微細に含浸させることにより、不織布の風合、ソフト感を有するインクジェット記録媒体が得られた。

(3) 従来の印刷では困難であった、少部数の不織布の*

*印字物を低コストで得ることが可能になった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の記録媒体の一例を示す模式断面図である。

【図2】本発明の記録媒体の他の一例を示す模式断面図である。

【図3】本発明の記録媒体の他の一例を示す模式断面図である。

【符号の説明】

1 : インク受容層

1a : インク受容層

1b : インク受容層

1c : インク受容層

2 : 基材(不織布)

【図1】



【図2】



(11)

特開平9-267549

[図3]

